

文章编号: 0253-9950(2003)04-0215-04

中子活化法研究砷中毒病区 人发中微量元素的分布

杨瑞瑛, 张智勇, 朱旭萍

中国科学院 高能物理研究所 核分析技术重点实验室, 北京 100039

摘要:应用中子活化分析法测定了地方性砷中毒病区病人头发中 23 种微量元素的质量分数, 并与北京健康人发中微量元素的质量分数进行了比较。结果表明: As, Fe, REE, Ba, Br, Sb 在重病患者发中的质量分数最高, 轻病患者次之, 正常人最低; 而 Se, Ca 在健康人发中的质量分数最高。用 t 检验方法比较这三组之间人发中微量元素的差异, 发现上述元素在三组中, 人发之间均存在明显差异 ($P < 0.05$ 或 $P < 0.001$)。并且头发中 As 质量分数越高, 病人病情越严重。Fe, REE 和 Ba 等微量元素可能加重砷的中毒, 而 Se, Ca 和 Co 可能拮抗砷的毒性。

关键词: 地方性砷中毒; 人发; 微量元素; 中子活化分析

中图分类号: O657.4 **文献标识码:** A

人类的很多疾病与体内微量元素有着密切关系。目前, 利用人发中微量元素的变化来分析人体健康和疾病已被世界各国医务工作者所重视^[1]。头发是一种化学组成均匀而稳定的物质, 金属微量元素一旦与毛囊中的巯基结合就被固定而不易被机体重新吸收或脱落。头发参与机体的代谢过程, 是代谢的最终产物。头发中的元素浓度可反映体内存在元素的平均浓度。因而测定头发中的微量元素含量能反映体内器官中微量元素的代谢积累, 可为疾病的研究提供重要信息^[2]。本工作采用中子活化分析方法测定内蒙古土默特左旗地方性砷中毒病区黑河村、积机梁村不同病情的病人头发中微量元素的质量分数, 用 t 检验方法对它们进行比较, 以观察不同病情病人头发中微量元素变化的情况, 并将测得的病人发中某些元素的质量分数与文献[1]中所报道的北京地区健康人发进行比较。

1 实验部分

1.1 样品的采集

选择病区重病患者和轻病患者的头发作为研究对象, 发样采自病人枕部发根, 长度不超过 4

cm。所采集的发样在半年内均未染发或烫发, 也无接触冶炼和金属烟尘的职业史。

1.2 样品的制备

用不锈钢剪刀将采集的发样剪成约 2 mm 的小段, 按国际原子能机构推荐的步骤洗涤样品: 先用丙酮(分析纯)洗 3 遍(每次 15 mL), 接着用超纯水清洗 3 遍, 最后再用 15 mL 丙酮清洗一次, 达到去除附着在头发表面的外源性污染物^[2], 清洗后的发样放置于洁净的环境中自然凉干。每份发样准确称取约 150 mg, 用两层擦镜纸及高纯铝箔包裹。所选用的擦镜纸经多次实验, 检测其中微量元素的质量分数均很小, 不会影响样品测量的准确度。

1.3 照射和测量

将上述包好的样品与自配的液体混合标准及作为质量控制分析的我国人发标准参考物质 GBW09101(称取约 150 mg), 美国标准参考物质煤粉 NBS1632a, NBS1632b, NBS1632(称取约 30 mg, 按样品相同方法制靶), 用高纯铝箔包在一起, 放入照射铝罐中, 送中国原子能科学研究院重水反应堆低温照射孔道中照射(为避免 As 等易挥发元素的丢失)。照射 8 h, 中子注量率为 $3 \times$

收稿日期: 2003-02-12; 修订日期: 2003-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39860076)

作者简介: 杨瑞瑛(1939—), 女, 云南昆明人, 研究员, 从事生物无机化学研究。

$10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。冷却 5 d 后,用 HPGe 探测器、PCA-8000 多道分析器及 IBM-386 计算机组成的微机多道分析系统作第一次测量,测定 As, Au, Br, Ca, Na, La, Sm 和 U。测量后的样品再继续冷却 13 d 后测定 Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Th 和 Zn 等元素的质量分数。

2 结果和讨论

为了检验本方法的准确度,对标准参考物 GBW09101、NBS1632a、NBS1632b、NBS1632 进行了分析测定,所得结果与推荐值及文献值有较好的一致^[3,4]。

土默特左旗地方性砷中毒(地砷病)病人头发中微量元素的分析结果列入表 1。表 1 中同时列

出了对照区北京健康人发中微量元素的质量分数,并给出经统计学的 t 检验对这三组人群头发中微量元素的比较。

2.1 砷

重病患者发中 As 的质量分数在 $(0.712 \sim 4.70) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 1.87×10^{-6} ,轻病患者发中 As 分布在 $(0.362 \sim 0.683) \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 0.534×10^{-6} ,二者呈现显著性差异 ($P < 0.05$)。与北京健康人发相比,重病患者发中 As 约为其 21 倍,二者存在极显著性差异 ($P < 0.001$)。轻病患者发 As 的质量分数约为健康对照组人发的 6 倍,它们之间也存在非常显著性差异 ($P < 0.001$)。上述事实表明人发中 As 质量分数越高,病情越重。

表 1 土默特左旗地砷病人与北京地区成年健康男性头发样品中微量元素含量比较

Table 1 Comparison of the elemental contents in patients' scalp hair of endemic arsenism from Tamotezuqi with those of normal male adults' scalp hair from Beijing area 10^{-6}

元素 (Element)	地砷病患者 (Patient's hair of endemic As)		北京健康人 (Normal people of Beijing)		P				
	n	w_{seri}	n	w_{mino}	n	w_{norm}	重病人-轻病人 (Serious-Minor)	重病人-北京 正常人 (Serious-Normal)	轻病人-北京 正常人 (Minor-Normal)
As	10	1.87 ± 1.48	10	0.534 ± 0.106	37	0.087 ± 0.057	<0.05	<0.001	<0.001
Au	10	0.00876 ± 0.00258	10	0.00627 ± 0.00163	34	0.0045 ± 0.0035	<0.05	<0.01	<0.05
Ba	10	6.43 ± 1.89	10	4.51 ± 1.23	37	3.72 ± 2.42	<0.05	<0.05	>0.05
Br	10	1.39 ± 0.133	10	0.817 ± 0.088	34	0.92 ± 0.71	<0.001	<0.001	>0.05
Ca	10	306 ± 58.4	10	310 ± 19.7	37	980 ± 840	>0.05	<0.001	<0.001
Co	10	0.0445 ± 0.0108	10	0.0601 ± 0.017	35	0.014 ± 0.009	<0.05	<0.001	<0.001
Cr	10	0.474 ± 0.083	10	0.442 ± 0.129	36	0.38 ± 0.27	>0.05	>0.05	>0.05
Fe	10	109 ± 33.3	10	71.4 ± 26.7	37	21.8 ± 7.60	<0.05	<0.001	<0.001
Sb	10	0.173 ± 0.109	10	0.130 ± 0.041	35	0.043 ± 0.053	>0.05	<0.001	<0.001
Se	10	0.216 ± 0.055	10	0.250 ± 0.074	37	0.44 ± 0.14	>0.05	<0.001	<0.001
Zn	10	174 ± 28.5	10	186 ± 33.6	37	136 ± 38	>0.05	<0.01	<0.001
La	10	0.125 ± 0.068	10	0.0534 ± 0.0234	34	0.014 ± 0.009	<0.01	<0.001	<0.001
Sm	10	0.0186 ± 0.00363	10	0.013 ± 0.0067	37	0.0059 ± 0.0040	<0.05	<0.001	<0.001
Ce	10	0.286 ± 0.077	10	0.218 ± 0.0574			<0.05		
Ag	10	0.224 ± 0.059	10	0.184 ± 0.051			>0.05		
Cs	10	0.168 ± 0.107	10	0.121 ± 0.043			>0.05		
Rb	10	0.278 ± 0.100	10	0.257 ± 0.134			>0.05		
Sc	10	0.0254 ± 0.009	10	0.028 ± 0.015			>0.05		
Sr	10	2.57 ± 0.533	10	1.78 ± 0.24			<0.001		
Ta	10	0.00621 ± 0.0035	10	0.00607 ± 0.00355			>0.05		
Th	10	0.0256 ± 0.0102	10	0.0157 ± 0.0116			>0.05		
U	10	0.0264 ± 0.0041	10	0.0223 ± 0.0065			>0.05		
Na	10	149 ± 43.8	10	161 ± 15.3			>0.05		

2.2 铁,稀土元素和钡

重病患者发 Fe 的平均质量分数为 109×10^{-6} ,明显高于轻病患者 (71.4×10^{-6}),二者存在显著性差异 ($P < 0.05$)。地砷病患者发样中 Fe 含量远高于北京地区健康人,呈极显著性差异。

铁虽然是人体必需的微量元素,但人体中蓄积过量的铁也会导致中毒。这是由于铁参与自由基代谢,促进自由基损伤,使脂质过氧化,从而影响细胞中微粒体和线粒体的功能,导致细胞膜的损伤,引起细胞死亡,故一般认为铁为辅助致癌金属^[5]。由此看来,病人体内蓄积过高的铁可能加重了砷的中毒。

稀土元素 La, Ce 和 Sm 在重病患者发中的含量也明显高于轻病患者,二者存在显著性差异 ($P < 0.05$ 或 < 0.01)。与北京健康人发中 REE 含量相比它们均高很多,呈现极显著性差异 ($P < 0.001$)。毒理病理学研究表明,REE 可影响体内多种酶的活性,进而干扰糖、脂类和蛋白质的代谢及细胞染色体畸变和断裂,并可引起色素沉着、皮裂和使血色素有下降的趋势^[6]。由此推测,过高的 REE 可能是本地区地砷病的又一重要病因。

Ba 在人发中含量的变化是重病人 > 轻病人 > 北京健康人,重病人与轻病人,重病人与健康人之间均存在显著性差异 ($P < 0.05$)。目前的研究还没有结论性的证据证明 Ba 在活体内有任何生命必需的作用,但 Ba 如被吸收会有较高的毒性,它会导致肾脏损害及心血管病^[6]。因此,Ba 可能对 As 中毒起协同作用。

2.3 硒,钴,锌和钼

Se 是生物体内具有重要作用的微量元素,是许多酶及金属蛋白的活性中心或重要组成。从表 1 中可见,随着人体病情的加重,Se 的含量呈减少的趋势,三组发 Se 之间呈极显著性差异。由于 Se 能取代巯基(SH)参与 As 代谢中的还原反应,从而起到抑制 As 的毒性作用,即使砷化合物与巯基的反应已经发生,生成 S-As-S 配合物,由于 Se 与 S 的性质相似而能取代 S,形成 Se-As-Se,使 S-S 还原成 SH,从而消除或降低 As 的毒性^[7]。所以 Se 对 As 中毒可起到拮抗作用。Co 是维生素 B₁₂分子的一部分,它与 Se 和 Zn 都是人体必需的微量元素,具有重要的生物化学功能。轻病人发中 Co 质量分数明显高于重病人,存在显著性差异。据文献^[5]报道,健康人发中 Co 的平均质量分数为 0.08×10^{-6} ,所以对病人适当补充 B₁₂

是有益的。Zn 在重病人发中平均质量分数为 174×10^{-6} ,在轻病人发中为 186×10^{-6} ,据 Mertz^[7]报道的人体毛发中 Zn 的正常值为 197×10^{-6} 。虽然地砷病人发中 Zn 属正常范围,但略微偏低。钙在地砷病人发中的含量远低于健康人,有极显著性差异。Ca 是人体不可缺少的元素,Ca 不仅是胞浆内信使,而且参与调控核内许多重要的生化过程,如 DNA 合成、降解、修复、基因转录^[5]。从而推测 Se, Co, Ca 可能对 As 的毒性起拮抗作用。

2.4 锑,溴

Sb 在三组人群中的质量分数从大到小顺序为:重病患者 > 轻病患者 > 健康人。Br 在重病人发中的含量明显高于轻病人及健康人。在人体体液和组织里的 Br 和 Sb 浓度可能受病理障碍的影响,当体内发生病变,脏器受损伤时,脏器组织中 Br 和 Sb 的含量会明显升高^[7]。由于资料较少,Br 和 Sb 对人体健康的作用还需今后更深入的研究。

Au 对人体的作用还不清楚。Ag 在重病人发中的含量也明显高于轻病患者,Ag 在人体内易被还原,它可引起过氧化反应^[7]。其它微量元素因至今报道的资料不多,并且对它们对人体健康的作用也知之甚少,还有待今后进一步的研究。

3 结 论

综上所述,发砷能较好地反映人体中砷的蓄积水平,所以发砷可作为评价机体砷中毒程度的指标和诊断地砷病的一个依据。铁、稀土和钡等元素的蓄积和硒、钙、钴等的贫乏可能在导致地砷病的过程中起着一定的作用,是地砷病形成的间接原因。在治疗中可根据发中微量元素的过多或缺乏,对其摄入量予以限制和补充,调节人体微量元素的含量,使之达到正常人的平衡状态。

由于该地区属饮水型砷中毒病区,该地区居民所饮用的水除含有高浓度的砷外,Fe, Ba 等微量元素也大大超过国家饮用水水质标准。REE 也远超过世界淡水元素背景值^[8,9],所以改良饮用水水质是当务之急。目前国家正实施改水工程,本文建议病区饮用水改水时,对过高的 Fe, Ba 及 REE 在防砷的同时应予以足够的重视。

参考文献:

- [1] 章佩琴,卢向丽,钱琴芳,等. 人发微量元素含量用作环境的生物指示研究[J]. 核技术, 2000, 23(4):

- 264 ~ 267.
- [2] KAIZ S A ,CHATT A. Hair Analsis[M]. New York : VCH Pubisher Inc ,1988. 1 ~ 16.
- [3] 韩永志主编 . 中华人民共和国标准物质目录[M]. 北京 :中国计量出版社 ,2000. 127 ~ 128.
- [4] GLADNEY E S ,BURNS C E ,PERRIN D R ,et al. 1982 Compilation of Elemental Concentration Data for NBS Biological , Geological and Environmental Standard Reference Materials[M]. Washington :NBS Special Publication , USA Government Printing Office , 1984. 260 ~ 288.
- [5] 王 夔 . 生命科学中微量元素[M]. 北京 :中国计量出版社 ,1992.
- [6] 陈 清 ,卢国璋主编 . 微量元素与健康[M]. 北京 : 北京大学出版社 ,1989.
- [7] MERTZ W. 人和动物的微量元素营养[M]. 朱莲珍译 . 青岛 :青岛出版社 ,1994.
- [8] 杨瑞瑛 ,叶 军 ,张永保 ,等 . 中子活化法测定砷中毒病区环境水中的砷[J]. 核化学与放射化学 , 2000 ,22(2) :112 ~ 117.
- [9] 杨瑞瑛 ,张智勇 ,张阁有 . 土默特左旗地方性砷中毒病区井水、粮食、土壤中微量元素的特征[J]. 环境与健康杂志 ,2003 ,20(3) :22 ~ 26.

STUDY OF TRACE ELEMENTAL DISTRIBUTION IN HAIR FOR ENDEMIC ARSENISM PATIENT BY NAA

YANG Rui-ying , ZHANG Zhi-yong , ZHU Xurping

Laboratory of Nuclear Analytical Techniques ,Institute of High Energy Physics ,
the Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100039 ,China

Abstract : The concentrations of 23 elements in hair of serious and minor endemic arsenism patients are determined by NAA. A comparison of the elemental contents between these two groups is made by means of statistical t-test and also is compared with those from normal control group ,i ,e ,the male adults living in Beijing area. The results show that the highest content of As ,Fe ,REE ,Ba ,Br ,Sb is found in serious endemic arsenism group ,while the lowest content of these elements is found in normal control group. But the highest content of Se ,Ca is found in normal control group. There are extremely significant differences in content of above mentioned elements between the three groups ($P < 0.05$ or $P < 0.001$). The higher As content in hair ,the more serious the patient 's condition is. It seems that element Fe ,REE ,Ba etc may aggravate the arsenism ,but element Se ,Ca and Co may alleviate it.

Key words : endemic arsenism ; human hair ; trace element ; neutron activation analysis(NAA)